

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-166013

(43)Date of publication of application : 27.06.1995

(51)Int.Cl.

C08L 25/04

C08F 2/02

C08F212/08

(21)Application number : 06-016756

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 10.02.1994

(72)Inventor : KIHARA ISATO
YOSHIMI SHIYUUJI
NAKAGAWA SATOSHI
MITSUI SHINICHI

(30)Priority

Priority number : 05 28887

Priority date : 18.02.1993

Priority country : JP

05161415

30.06.1993

05262337

20.10.1993

JP

JP

(54) POLYSTYRENE RESIN COMPOSITION, PRODUCTION OF POLYSTYRENE COPOLYMER AND INJECTION-MOLDED PRODUCT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a composition being capable of short-cycle molding and giving a molded product having low residual strain, excellent impact resistance and excellent appearance by incorporating a polystyrene copolymer having specified properties.

CONSTITUTION: This composition contains a polystyrene copolymer having a weight-average molecular weight of 200000-2000000, 1-20 branching points in a Z-average molecular weight, a content of insolubles in a methyl ethyl ketone/methanol mixed solvent of 5wt.% or below and a content of methanol solubles of 5wt.% or below. It is desirable that the polystyrene copolymer has a molecular weight distribution in which the rate of molecules with molecular weights of 100000 or below is 20-40wt.%, and the rate of molecules with molecular weights of 1000000 or above is 1-30wt.%. It is also desirable that the melt flow rate is equal to or higher than A: $A=(13.2-0.11)/(2.5 \times Mw^{0.7-1.2})$ (wherein VSP is the Vicat softening point ($^{\circ}$ C)).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.08.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.03.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3060085

[Date of registration] 28.04.2000

[Number of appeal against examiner's decision of] 11-04706

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision 29.03.1999
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-166013

(43)公開日 平成7年(1995)6月27日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 25/04	L D T			
C 0 8 F 2/02	M A P			
212/08	M J U			

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平6-16756	(71)出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成6年(1994)2月10日	(72)発明者	木原 勇人 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平5-28887	(72)発明者	▲よし▼見 周二 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
(32)優先日	平5(1993)2月18日	(72)発明者	中川 聡 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名)
(31)優先権主張番号	特願平5-161415		最終頁に続く
(32)優先日	平5(1993)6月30日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		
(31)優先権主張番号	特願平5-262337		
(32)優先日	平5(1993)10月20日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 ポリスチレン系樹脂組成物、ポリスチレン系共重合体の製造方法及び射出成形品

(57)【要約】

【構成】 重量平均分子量が20万～200万であり、
Z平均分子量における分岐点の数が1～20であり、メ
チルエチルケトン／メタノール混合溶媒不溶分が5重量
%以下であり、かつメタノール可溶分が5重量%以下で
あるポリスチレン系共重合体を含有するポリスチレン系
樹脂組成物。

【効果】 流動性及び耐熱性に優れ、よって成形サイク
ルの短縮化が可能であり、しかも得られる成形品は残留
歪みが小さく、耐衝撃性及び外観に優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量が20万～200万であり、Z平均分子量における分岐点の数が1～20であり、メチルエチルケトン／メタノール混合溶媒不溶分が5重量%以下であり、かつメタノール可溶分が5重量%以下であるポリスチレン系共重合体を含有するポリスチレン系樹脂組成物。

【請求項2】 重量平均分子量が20万～100万である請求項1記載のポリスチレン系樹脂組成物。

【請求項3】 Z平均分子量における分岐点の数が2～15である請求項1記載のポリスチレン系樹脂組成物。

【請求項4】 ポリスチレン系共重合体の分子量分布において、分子量10万以下の割合が20～40重量%であり、分子量100万以上の割合が1～30重量%である請求項1記載のポリスチレン系樹脂組成物。

【請求項5】 メルトフローレート (MFR: g/10 min) が下式で定義されるAの値以上である請求項1記載のポリスチレン系樹脂組成物。

$$A = (13.2 - 0.11 \times VSP) / (2.5 \times 10^{-4} \times Mw^{0.7} - 1.2) \quad 20$$

ただし、VSPはピカット軟化点(℃)を表わし、Mwは重量平均分子量を表わす。

【請求項6】 複数のビニル基を有する化合物及びスチレン系化合物又は複数のビニル基を有する化合物、スチレン系化合物及びスチレン系化合物と共重合可能な化合物を重合するにあたり、スチレン系化合物及び該スチレン系化合物に対して100～1000重量ppmの複数のビニル基を有する化合物とを予め均一に混合し、該混合物を重合槽に連続的に供給し、重合温度140～200℃において、最終転化率が60重量%以上になるまで重合し、その重合混合物を200～280℃の予熱器に導き、続いて200～280℃で真空脱気槽を通して未反応モノマーを回収する請求項1記載のポリスチレン系共重合体の製造方法。

【請求項7】 請求項1記載のポリスチレン系樹脂組成物からなる射出成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリスチレン系樹脂組成物、ポリスチレン系共重合体の製造方法及び射出成形品に関するものである。更に詳しくは、本発明は、流動性及び耐熱性に優れ、よって成形サイクルの短縮化が可能であり、しかも得られる成形品は残留歪みが小さく耐衝撃性及び外観に優れたポリスチレン系樹脂組成物、該ポリスチレン系樹脂組成物に用いるポリスチレン系共重合体の製造方法及び該ポリスチレン系樹脂組成物からなる射出成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリスチレン系樹脂は剛性があり、寸法安定性に優れ、かつ廉価であることから、成形用途に広

く使用されている。最近、射出成形用途分野においては、樹脂組成物の可塑性、射出、保圧及び冷却の、いわゆる成形サイクルに要する時間を短縮化し、成形効率を上昇させることが要求されている。成形サイクルを短縮するためには、射出時に高い流動性を有し、かつ冷却時に高温で固化すること、いいかえれば高温時に軟化し難いこと、つまり耐熱性に優れる必要がある。また、射出成形品においては、成形時に形成される残留歪みが問題となる。すなわち、残留歪みが大きい場合、成形品の衝撃強度が著しく低下することが知られており、したがって該残留歪みをできるだけ低い水準に維持する必要がある。ここで、残留歪みは射出成形時の樹脂の流動剪断によって形成されと考えられており、残留歪みを低減させるという観点からも、射出成形時に高い流動性を有することが必要なのである。

【0003】かかる要求に応える試みとして、樹脂の分子量を低くし、樹脂組成物の流動性を高める方法が提案されている。しかしながら、この方法には、樹脂の強度が低下し、成形品の突出し工程時や成形品の使用時に割れが生じるといった問題があった。また、樹脂の分子量を低下させずに流動性を高める方法として、樹脂にミネラルオイルなどの可塑剤を添加して用いる方法がある。しかしながら、この方法には、可塑剤により樹脂の耐熱性及び衝撃強度が低下するという問題があった。樹脂の耐熱性及び衝撃強度を満足できる水準に維持し、かつ流動性を向上させる方法として、樹脂の分子量分布を広くする方法が提案されており、特公昭57-30843号公報及び特公昭62-61231号公報には、高分子量のポリスチレンと低分子量のポリスチレンをブレンドしたり、又は多段重合法を用いることにより広分子量分布の樹脂組成物を得る方法が開示されている。しかしながら、この方法には、製造工程が複雑となり、製造コストが上昇するという産業上実施の観点から好ましくない問題があり、更に十分な水準の衝撃強度を実現し難いという問題もある。また、特開昭48-45590号公報及び特開平2-170806号公報には、重合反応時に複数のビニル基を含有する化合物を用いることにより、得られる樹脂の分子量分布を広げる方法が開示されている。しかしながら、この方法により得られる樹脂組成物は、流動性に劣るという問題を有している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】かかる状況において、本発明が解決しようとする課題は、流動性及び耐熱性に優れ、よって成形サイクルの短縮化が可能であり、しかも得られる成形品は残留歪みが小さく、耐衝撃性及び外観に優れたポリスチレン系樹脂組成物、該ポリスチレン系樹脂組成物に用いるポリスチレン系共重合体の製造方法及び該ポリスチレン系樹脂組成物からなる射出成形品を提供する点に存する。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明のうち、第一の発明は、重量平均分子量が20万～200万であり、Z平均分子量における分岐点の数が1～20であり、メチルエチルケトン／メタノール混合溶媒不溶分が5重量%以下であり、かつメタノール可溶分が5重量%以下であるポリスチレン系共重合体を含有するポリスチレン系樹脂組成物に係るものである。

【0006】また、本発明のうち、第二の発明は、複数のビニル基を有する化合物及びスチレン系化合物又は複数のビニル基を有する化合物、スチレン系化合物及びスチレン系化合物と共重合可能な化合物を重合するにあたり、スチレン系化合物及び該スチレン系化合物に対して100～1000重量ppmの複数のビニル基を有する化合物とを予め均一に混合し、該混合物を重合槽に連続的に供給し、重合温度140～200℃において、最終転化率が60重量%以上になるまで重合し、その重合混合物を200～280℃の予熱器に導き、続いて200～280℃で真空脱気槽を通して未反応モノマーを回収する上記のポリスチレン系共重合体の製造方法に係るものである。

【0007】また、本発明のうち、第三の発明は、第一の発明のポリスチレン系樹脂組成物からなる射出成形体に係るものである。

【0008】以下、詳細に説明する。本発明のポリスチレン系樹脂としては、いわゆる汎用ポリスチレン系樹脂(GPPS)、ゴム変性ポリスチレン系樹脂(HIPS)及びこれらの混合物を用いることができる。

【0009】本発明のポリスチレン系樹脂組成物はポリマー成分としてポリスチレン系共重合体を含み、該ポリスチレン系共重合体を構成する単量体であるスチレン系化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレンなどの α -置換アルキルスチレン、p-メチルスチレンなどの核置換アルキルスチレンなどがあげられる。

【0010】更に、本発明においては、スチレン系化合物と共に、二個以上のビニル基を含有する化合物が用いられる。このことにより、本発明の特徴を有するスチレン系樹脂組成物を得ることができる。ここで、二個以上のビニル基を含有する化合物としては、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレートなどをあげることができる。そして、二個以上のビニル基を含有する化合物は、スチレン系化合物に対して、100～1000重量ppm、好ましくは100～700重量ppmの範囲で用いられる。二個以上のビニル基を含有する化合物の量が過少であると本発明のZ平均分子量における分岐点の数を得られ難く、一方該量が過多であると本発明のメチルエチルケトン／メタノール混合溶媒不溶分を得られ難い。

【0011】また、本発明においては、上記の化合物と共に、スチレン系化合物と共重合可能な化合物、たとえばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、メタクリル

酸、メタクリル酸メチルなどのエステル誘導体などのビニルモノマー、更には無水マレイン酸、マレイミド、核置換マレイミドなどを併用してもよい。

【0012】本発明のポリスチレン系共重合体は、その重量平均分子量が20万～200万、好ましくは20万～100万、更に好ましくは30万～100万のものである。該分子量が過小な場合は衝撃強度に劣り、一方該分子量が過大な場合は流動性に劣る。

【0013】本発明のポリスチレン系共重合体は、そのZ平均分子量における分岐点の数が1～20、好ましくは2～15のものである。該分岐点の数が過小な場合は流動性に劣り、一方該分岐点の数が過大な場合は流動性に劣るとともに成形品の外観にも劣る。ここで、Z平均分子量における分岐点の数とは、ある分子量分布を有するポリスチレン系樹脂組成物の流動性を低下させると考えられる高分子量成分を代表する分子鎖中に含まれる分岐点の数に相当する概念であり、下記の方法に求められる。すなわち、前記の重量平均分子量及びZ平均分子量における分岐点の数は、検出器として示差屈折率計及び粘度計を備えたゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)を用いて、粘度-GPC法により求めることができ、詳細は日本ゴム協会誌、第45巻、第2号、105～118頁(1972年)に記載されている。分子量Mにおける分岐点の数(Bn(M))は下式により求める。

$$[IV(M)/IV_i(M)]^{2/3} = [(1+Bn(M)/7)^{1/2} + 4/9 \cdot Bn(M)]^{-1/2}$$

【0014】ここでIV(M)、IV_i(M)はそれぞれ粘度-GPC法によって測定した試料及び標準試料としての直鎖状ポリスチレンの分子量Mでの極限粘度である。

【0015】本発明のポリスチレン系共重合体は、そのメチルエチルケトン／メタノール混合溶媒不溶分が5重量%以下、好ましくは3重量%以下のものである。該不溶分が過多な場合は流動性に劣り、あえて成形した場合には成形品の外観が劣る結果となる。メチルエチルケトン／メタノール混合溶媒不溶分は次の方法により測定される。すなわち、樹脂組成物0.5gをメチルエチルケトン／メタノール(10/1体積混合比)の混合溶媒50mlに、室温下、2時間攪拌して溶解させる。この溶液を濾過し、濾紙により分離された不溶分を乾燥し、精秤する。かかる操作により得られた樹脂組成物成分の最初に用いた樹脂組成物に対する重量割合をもって該不溶分とする。

【0016】本発明のポリスチレン系共重合体は、そのメタノール可溶分が5重量%以下、好ましくは3重量%以下のものである。該可溶分が過多な場合は耐熱性に劣る。メタノール可溶分は次の方法により測定される。すなわち、樹脂組成物約1gを10mlのメチルエチルケトンに室温下に溶解させ、300mlのメタノールを添

加して再沈澱させ、濾過により固形分を集め、乾燥し、精粹する。かかる操作により減少した樹脂組成物成分の最初に用いた樹脂組成物に対する重量割合をもってメタノール可溶分とする。

【0017】本発明のポリスチレン系共重合体は、その分子量分布において、分子量10万以下の割合が20～40重量%であり、分子量100万以上の割合が1～30重量%であることが好ましい。該割合が過小又は過大な場合は流動性と耐熱性のバランスに劣ることがあり、また衝撃強度にも劣ることがある。

【0018】本発明のポリスチレン系共重合体は、メルトフローレート（MFR：g/10min）が下式で定義されるAの値以上のものであることが好ましい。

$A = (13.2 - 0.11 \times VSP) / (2.5 \times 10^{-4} \times Mw^{0.7} - 1.2)$ （ただし、VSPはピカット軟化点（℃）を表わし、Mwは重量平均分子量を表わす。）

【0019】メルトフローレートがAの値未満の場合は、流動性と耐熱性のバランスに劣り、衝撃強度にも劣ることがある。

【0020】本発明のポリスチレン系共重合体の重合方法としてはバッチ式のサスペンション重合法又は連続バルク重合法を用いることができる。また、熱重合法又は開始剤による重合法のいずれをも使用でき、重合開始剤としては種々のラジカル重合開始剤を使用することができる。重合槽としては、完全混合型攪拌重合槽、プラグフロータイプの滴液型（縦型又は横型）重合槽、静的混合管型重合槽又はこれらの重合槽を組み合わせて用いることができる。

【0021】なお、本発明のポリスチレン系共重合体は、連続バルク重合プロセスで製造するにあたり次の方法により最適に製造することができる。すなわち、複数のビニル基を有する化合物及びスチレン系化合物又は複数のビニル基を有する化合物、スチレン系化合物及びスチレン系化合物と共重合可能な化合物を重合するにあたり、スチレン系化合物及び該スチレン系化合物に対して100～1000重量ppm、好ましくは100～700重量ppmの複数のビニル基を有する化合物とを予め均一に混合し、該混合物を重合槽に連続的に供給し、重合温度140～200℃において、最終転化率が60重量%以上、好ましくは70重量%以上になるまで重合し、その重合混合物を200～280℃、好ましくは220～270℃の予熱器に導き、続いて200～280℃、好ましくは220～270℃で真空脱気槽を通し、未反応モノマーを回収し、目的のポリスチレン系共重合体を得る。

【0022】二個以上のビニル基を含有する化合物の量が過少であると本発明のZ平均分子量における分岐度を得られ難く、よって流動性と耐熱性のバランスを欠く。一方、該化合物の量が過多であると本発明のメチルエチ

ルケトン/メタノール混合溶媒不溶分を得られ難く、よって流動性に劣る。また、先にスチレン系化合物のみの重合を一部実施し、続いて二個以上のビニル基を含有する化合物を添加して重合した場合には、二個以上のビニル基を含有する化合物のみが高度に重合した三次元架橋部分が生じ、メチルエチルケトン/メタノール混合溶媒不溶分が過多となる。また、上記の転化率が不十分な間に重合を終了した場合には、未反応のビニル基が重合体中に残存し、十分な分岐構造が得られず、得られる樹脂組成物は流動性に劣る場合がある。

【0023】重合は140～200℃の温度範囲において行う必要がある。重合温度が低過ぎる場合には、ゲルが発生し、メチルエチルケトン/メタノール混合溶媒不溶分が過多となり、重合槽や配管を閉塞するというトラブルを生じる。一方、重合温度が高過ぎる場合には、得られる共重合体の強度が不十分となる。

【0024】本発明のポリスチレン系樹脂組成物は、上記のポリスチレン系共重合体に対して、必要に応じて、滑剤、帯電防止剤、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、顔料、染料などを添加して得られる。更に、本発明の効果を損ねない範囲内において、ミネラルオイルなどの可塑剤、本発明以外のポリスチレン系樹脂組成物、再生ポリスチレン系樹脂を用いてもよい。

【0025】本発明のポリスチレン系樹脂組成物を射出成形して射出成形品とする方法としては、特に制限はないが、たとえば樹脂温度230℃、射出速度80cm/sec、射出圧力900kg/cm²、金型温度40℃にて射出成形する方法をあげることができる。

【0026】

【実施例】以下に実施例により本発明を説明する。なお、測定評価方法のうち、上記に記載した項目以外の項目については以下のとおり実施した。

【0027】（1）流動性

①メルトフローレート（MFR）

JIS K6871に準拠し、樹脂温度200℃、荷重5kgで3回測定し、その平均を値とした。

②スパイラルフロー成形流動長

楕円スパイラル金型及び東芝IS150E成形機を用いて、シリンダー温度230及び250℃、金型温度40℃、射出圧力800kg/cm²の条件で10本成形品を採取し、平均流動長を測定した。

【0028】（2）耐熱性（ピカット軟化点）

JIS K6871に準拠し、荷重5kgで測定した。

【0029】（3）衝撃強度（落球衝撃）

実施例1～4及び比較例1～5においては、樹脂組成物を200℃で50×50×2mmtの大きさにプレス成形し、球の重量を28.2gとしたこと以外はJISK7211に準じて実施し、50%破壊高の値を測定した。また、実施例1、2、5～10及び比較例1、2、3、6～11においては、樹脂組成物を90×150×

2mm tの平板に樹脂温度230℃で射出成形したものを50×50×2mm tに切り出したサンプルを用い、球の重量を28.2gとしたこと以外はJISK7211に準じて実施し、50%破壊高さの値を測定した。該値が高いほど衝撃強度が高いことを示す。

【0030】(4) 成形品外観

90×150×2mm tの平板を樹脂温度220℃で射出成形し、外観を目視判断した。表面が平滑で透明なものを○、肌荒れが生じ、不透明になったものを×とした。

【0031】(5) 残留歪み

90×150×2mm tの平板を、樹脂温度230℃で射出成形し、平板の中央部のリタデーションを測定した。なお、リタデーションの測定には、大塚電子社製瞬間マルチ測光システムMCPD-1000を用いた。ここで、リタデーションとは、平板に直交偏光波を透過させたときの透過後の各波の位相差のことであり、リタデーションを測定試料平板厚さで除した値が複屈折率である。複屈折率の値は、平板内部の主応力(主歪み)に関係しており、複屈折率の値が高い程、残留歪みが大きいといえる。測定には、同一厚みの平板を用いており、よってリタデーションの値が高い程、残留歪みが大きいことになる。複屈折率と残留歪みの関係の詳細については、たとえば書籍「光弾性実験法」(辻他著、日刊工業新聞社、1965年)に記載されており、またリタデーションの測定は、書籍「偏光顕微鏡の使い方」(浜野健也著、技報堂)に記載されている方法に従った。

【0032】実施例1~4及び比較例1~5

内容積20Lオートクレーブに、水8kg、スチレン8kg、分散剤である第三リン酸ナトリウム0.13kg、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.16gを仕込み、表1~2に示す開始剤及び二個以上のビニル基を含有する化合物であるジビニルベンゼン(純度55重量%、東京化成工業社製)を用い、サスペンション重合を実施し、ポリスチレンビーズを得た。次に、該ビーズを洗浄、脱水、乾燥後、40mmφ押出機にて210℃でベレット化した。次に、日鋼社製J150Eノンベント射出成形機を用いて、樹脂温度230℃、射出速度80cm/sec、射出圧力900kg/cm²、金型温度40℃にて、90×150×2mm tの平板を射出成形した。条件及び結果を表1~2に示した。

【0033】結果から次のことが分かる。本発明の条件を満足する実施例1~4は、すべての評価項目において優れた結果を示している。一方、分岐を有しない比較例1は流動性に劣り、成形品の残留歪みが大きく、衝撃強度に劣る。分岐を有せず、かつ重量平均分子量が比較的小さい比較例2は衝撃強度に劣る。分岐を有せず、かつ

メタノール可溶分が過大である比較例3は耐熱性に劣り、射出成形品の衝撃強度に劣る。重量平均分子量及び分岐点の数が過大である比較例4は流動性に劣り、かつ成形品表面に肌荒れが発生し、外観にも劣る。メチルエチルケトン/メタノール混合溶媒不溶分が過大な比較例5は流動性が極めて悪く、成形不能のため測定評価を行えなかった。

【0034】実施例5~8及び比較例6~9

複数のビニル基を有する化合物としてジビニルベンゼン(純度55重量%、東京化成工業社製)を用い、表3~4に示す単量体組成に調合した溶液を連続バルク重合反応槽に連続的に供給し、表3~4に示す重合温度及び最終転化率まで重合を行い、重合混合物を240℃の予熱器に導き、続いて240℃で真空脱気槽を通し、未反応モノマーを回収し、樹脂ベレットを得た。結果を表3~4に示した。

【0035】実施例9

複数のビニル基を有する化合物として、エチレングリコールジメタクリレート(純度97重量%以上、東京化成工業社製)を用いたこと以外は実施例8と同様に行った。

【0036】比較例10

ジビニルベンゼンを転化率60重量%の重合溶液に添加し、最終転化率を80wt%としたこと以外は実施例5と同様に行った。

【0037】結果から次のことが分かる。本発明の条件を満たす実施例5~9は、流動性と耐熱性のバランスに優れ、衝撃強度にも優れた結果を示している。一方、ジビニルベンゼンを用いず、分岐を有しない比較例6及び比較例7は、流動性と耐熱性のバランスに劣り、衝撃強度にも劣る。分岐点の数及び100万以上の割合が過小な比較例8はMFR値がA値より低く、流動性と耐熱性のバランスに劣り、衝撃強度に劣る。最終転化率が過小な比較例9は、分岐構造が得られず、流動性と耐熱性のバランスに劣り、衝撃強度にも劣る。ジビニルベンゼンを予め均一に混合しないで重合した比較例10はテトラヒドロフランに溶解させると溶液が白濁し、三次元架橋体が生成し、成形品の外観に劣る。

【0038】比較例11

重合温度を120℃としたこと以外は実施例5と同様に行った。その結果、重合槽及び配管にゲル(三次元架橋体)が発生・堆積し、連続運転ができなかった。なお、得られた共重合体のメチルエチルケトン/メタノール混合溶媒不溶分は30重量%であった。

【0039】

【表1】

実 施 例
1 2 3 4

(6)

特開平7-166013

10

9				
重合開始剤 wt ppm #1				
P01	2200	2100	2200	2100
P02	750	350	750	550
P03	0	0	0	0
ジビニルベンゼン wt ppm #2	300	100	500	300
ミネラルオイル wt%	0	0	0	0
重合温度/時間(hr)				
90 °C	4	6	4	4
140 °C	1.5	1.0	1.5	1.5
最終転化率 wt% #3-1	99.8	99.8	99.8	99.8
重量平均分子量 10 ⁴	39	39	86	52
分岐点の数 #4	3.4	2.0	10.0	5.4
MEK/MeOH不溶分 wt% #5	0	0	0	0
MeOH可溶分 wt% #6	0.6	0.7	0.6	0.6
MFR g/10min	5.2	3.5	1.7	2.9
流動長 mm				
230 °C	530	500	450	450
250 °C	660	630	520	580
ピカット軟化点 °C	103	103	103	103
衝撃強度 cm プレス成形品	41	47	54	49
射出成形品	43	46	—	—
残留歪み mm	2200	2300	—	—
成形品外観	○	○	○	○

【0040】

【表2】

	比 較 例				
	1	2	3	4	5
重合開始剤 wt ppm #1					
P01	0	2100	0	2100	2200
P02	550	350	550	350	750
P03	1300	0	1300	0	0
ジビニルベンゼン wt ppm #2	0	0	0	700	1000
ミネラルオイル wt%	0	0	4	0	0
重合温度/時間(hr)					
90 °C	8	6	8	8	4
140 °C	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5
最終転化率 wt% #3-1	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8
重量平均分子量 10 ⁴	45	26	45	210	162
分岐点の数 #4	0	0	0	21.6	18.1
MEK/MeOH不溶分 wt% #5	0	0	0	3.6	7.6
MeOH可溶分 wt% #6	0.8	1.0	5.4	0.6	0.7
MFR g/10min	0.6	3.6	2.5	0.1	測
流動長 mm					
230 °C	—	460	430	—	
250 °C	—	550	510	—	定
ピカット軟化点 °C	103	103	88	103	
衝撃強度 cm プレス成形品	43	36	40	58	
射出成形品	27	29	24	—	不
残留歪み mm	4200	2400	2200	—	

(7)

特開平7-166013

11 成形品外観 ○ ○ ○ × 12 能

【0041】

* * 【表3】

	実		施		例
	5	6	7	8	9
重合単量体					
スチレン wt%	95	92	92	95	95
エチルベンゼン wt%	5	5	5	5	5
ジビニルベンゼン wt ppm *2	300	300	300	500	0
EGMA wt ppm *7	0	0	0	0	500
ミネラルオイル wt%	0	3	3	0	0
重合温度 °C	160	160	150	160	160
最終転化率 wt% *3-2	80	80	80	80	80
重量平均分子量 10 ⁴	31	33	40	52	38
分子量10 ⁴ 以下 wt% *8	28.0	28.1	24.4	23.4	25.0
分子量10 ⁵ 以上 wt% *9	5.1	6.2	8.8	17.1	6.1
分岐点の数 *4	3.4	4.6	4.1	10.1	4.5
MEK/MeOH不溶分 wt% *5	0	0	0	0	0
MeOH可溶分 wt% *6	1.6	4.5	4.3	1.2	1.4
A 値	3.7	5.3	3.8	1.5	2.5
MFR g/10min	5.2	8.0	4.2	1.7	3.5
流動長 mm					
230 °C	—	—	—	—	—
250 °C	—	—	—	—	—
ピカット軟化点 °C	102	90	90	102	102
衝撃強度 cm 射出成形品	41	42	46	50	44
成形品外観	○	○	○	○	○

【0042】

30 【表4】

	比		較		例
	6	7	8	9	10
重合単量体					
スチレン wt%	92	92	95	95	95
エチルベンゼン wt%	5	5	5	5	5
ジビニルベンゼン wt ppm *2	0	0	50	300	300
EGMA wt ppm *7	0	0	0	0	0
ミネラルオイル wt%	3	3	0	0	0
重合温度 °C	130	120	160	140	160
最終転化率 wt% *3-2	70	70	80	50	80
重量平均分子量 10 ⁴	33	39	27	27	22
分子量10 ⁴ 以下 wt% *8	21.6	15.3	26.7	30.8	38.0
分子量10 ⁵ 以上 wt% *9	4.1	5.7	0.6	4.4	0.2
分岐点の数 *4	0	0	0.8	0	0
MEK/MeOH不溶分 wt% *5	0	0	0	0	2.0
MeOH可溶分 wt% *6	4.4	4.2	1.6	1.0	1.4
A 値	5.4	4.0	5.1	5.3	11.5
MFR g/10min	4.2	2.0	5.0	3.5	10.0
流動長 mm					

	13				14
230 ℃	—	—	—	—	—
250 ℃	—	—	—	—	—
ピカット軟化点 ℃	90	90	102	102	102
衝撃強度 cm 射出成形品	32	32	30	23	20
成形品外観	○	○	○	○	×

【0043】*1 重合開始剤

PO1: ベンゾイルパーオキシサイド

PO2: ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート

PO3: 1, 1-ビス(ターシャリーブチルパーオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン

数値はスチレン系化合物に対する重量ppmである。

【0044】*2 ジビニルベンゼン: 数値はスチレン系化合物に対する重量ppmである。

*3-1 最終転化率: 得られたポリスチレンビーズ0.5gを精秤し、ジメチルホルムアミド20mlに溶解し、内標としてトリメチルベンゼン1mlを加えた溶液を調製し、ガスクロマトグラフィーにより残存スチレン濃度(百分率/ビーズ)を測定した。最終転化率は、(100-残存スチレン濃度)で求めた。

*3-2 最終転化率: 最終重合反応槽から予熱器への配管途中より、抜取った重合溶液約0.1gを精秤し、80℃で1時間、150℃で2時間真空乾燥させ乾燥後重量を乾燥前重量で割った値を百分率で表したものを最終転化率とした。

【0045】*4 分岐点の数: Z平均分子量における分岐点の数{Bn(M_z)}

*5 MEK/MeOH不溶分: メチルエチルケトン/メタノール混合溶媒不溶分

*6 MeOH可溶分: メタノール可溶分

*7 EGMA: エチレングリコールジメタクリレート
数値はスチレン系化合物に対する重量ppmである。

*8 分子量10⁴以下: ポリスチレン系共重合体の分子量分布において、分子量10万以下の重量割合

*9 分子量10⁵以上: ポリスチレン系共重合体の分子量分布において、分子量100万以上の重量割合

【0046】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明により、流動性及び耐熱性に優れ、よって成形サイクルの短縮化が可能であり、しかも得られる成形品は残留歪みが小さく、耐衝撃性及び外観に優れたポリスチレン系樹脂組成物、該ポリスチレン系樹脂組成物に用いるポリスチレン系共重合体の製造方法及び該ポリスチレン系樹脂組成物からなる射出成形品を提供することができた。

フロントページの続き

(72)発明者 三井 慎一

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内